

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-196728
(43)Date of publication of application : 01.08.1995

(51)Int.CI. C08F 8/30
C08F 8/04
C08F236/04

(21)Application number : 05-353345 (71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD
(22)Date of filing : 28.12.1993 (72)Inventor : YAMAKAWA YOSHITAKA
MAKINO KENYA

(54) PRODUCTION OF POLYMER HAVING TERMINAL AMINO GROUP**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a polymer having a terminal amino group, excellent in heat resistance, ozone resistance and rubber elasticity and useful for medical materials, etc., by introducing a primary amino group into a specific living polymer terminal and hydrogenating.

CONSTITUTION: To a chain end of a living polymer consisting of a conjugated diene such as 1,3-butadiene or one consisting of monomers of a conjugated diene and an α -olefin such as styrene, a primary and/or a secondary amino group is introduced and then hydrogenated to obtain the objective polymer having a terminal amino group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3391073

[Date of registration] 24.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-196728

(43)公開日 平成7年(1995)8月1日

(51)Int.Cl.⁶

C 08 F 8/30
8/04
236/04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(21)出願番号

特願平5-353345

(22)出願日

平成5年(1993)12月28日

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全5頁)

(71)出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 山川 芳孝

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72)発明者 牧野 健哉

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(54)【発明の名称】 末端アミノ基を有する重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 耐熱性および耐オゾン性に優れ、かつ、ゴム弹性も良好な末端に第1級および/または第2級アミノ基を有する重合体を提供する。

【構成】 末端に第1級および/または第2級アミノ基を有する重合体の製造方法は、共役ジエンまたは共役ジエンと α -オレフィンからなる単量体のリビングポリマーの末端に第1級および/または第2級アミノ基を導入した後、水素添加することによりなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 共役ジエンまたは共役ジエンと α -オレフィンからなる单量体のリビングポリマーの末端に第1級および/または第2級アミノ基を導入した後、水素添加することを特徴とする末端に第1級および/または第2級アミノ基を有する重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、末端に第1級および/または第2級アミノ基を有する重合体の製造方法に関し、さらに詳しくはポリウレタンやポリアミドの構成成分として、また、末端の反応性を利用してブロックポリマーやグラフトポリマーとすることにより医用材料としての展開が期待できる重合体として有用な末端に第1級および/または第2級アミノ基を有する重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 末端に第1級および/または第2級アミノ基を有する重合体の製造方法としては次に示す方法が知られている。

(1) アミノ基を含む連鎖移動剤の存在下に、ラジカル重合を行う方法(例えば、A. Nakajima, Polymer Journal, 11, 995 (1979)).

(2) 保護基と第1級アミノ基とを有する有機リチウム(例えば $[(CH_3)_3Si]_2N-C_6H_5-Li$)をアニオン重合開始剤として共役ジエン類を重合させ、しかる後に加水分解を行う方法(D. N. Schultzら, J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 2401 (1977)).

(3) カチオンリビングポリマーをアンモニア処理することによって製造する方法。

(4) 共役ジエンおよび/または α -オレフィンの少なくとも1種の单量体を一般式RMまたはMRM(ここでRは炭素数1~12の炭化水素基、Mはアルカリ金属を表す)で表される有機アルカリ金属を重合開始剤として重合させたアニオンリビングポリマーと一般式XR_n(SiR₁R₂R₃)_nまたはR₁R₂C=N-Y(ここでXはハロゲン原子、R₁、R₂およびR₃は炭素数1~12の炭化水素基、R₁は炭素数1~12のアルキレン基、R₂およびR₃は水素原子あるいは炭素数1~10の炭化水素基、Yは炭素数1~12の炭化水素基、SiR₁R₂R₃、(ここでR₁、R₂およびR₃は炭素数1~12の炭化水素基を表す)またはS-C₆H₅を表す)で表されるアミノ化剤とを反応させ、末端に第1級または第2級アミノ基を導入する方法(特公平1-44203号公報参照)。

(5) 上記(4)で得られたリビングポリマーに塩素ガスを吹き込み、ポリマー末端を塩素化した後、アンモニアまたはアミンと反応することにより、末端に第1級ま

たは第2級アミノ基を導入する方法(特公平1-2601号公報、特公平1-49368号公報参照)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの方法で得られる末端に第1級または第2級アミノ基を導入したポリマーは、耐熱性および耐オゾン性が低く、また、該ポリマーに他の单量体を結合させたポリマーはゴム弾性が低いという問題点を有する。従って本発明は、耐熱性および耐オゾン性に優れ、かつ、ゴム弾性も良好な末端に第1級および/または第2級アミノ基を有する重合体を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 上記課題は、共役ジエンまたは共役ジエンと α -オレフィンからなる单量体のリビングポリマーの末端に第1級および/または第2級アミノ基を導入した後、水素添加することを特徴とする末端に第1級および/または第2級アミノ基を有する重合体の製造方法、により達成される。

【0005】 以下に本発明を詳細に説明する。本発明に

おいては、まず、共役ジエンまたは共役ジエンと α -オレフィンの单量体を、通常、-80~150°C、好ましくは-78~100°Cで、アニオン重合開始剤の存在下で重合してリビングポリマーを合成する。

【0006】 上記共役ジエンおよび α -オレフィンは、アニオン重合が可能であり、リビングポリマーを生成する单量体であり、例えばブタジエン、イソブレン、1,3-ベンタジエン等の共役ジエン；スチレン、 α -メチルスチレン、(メタ)アクリル酸メチル、2-ビニルビリジン等の α -オレフィンが挙げられる。なお、 α -オレフィンの共重合量は、50モル%以下が好ましい。 α -オレフィンの共重合量が50%を超えると最終的に得られる重合体が良好なゴム弾性を示さなくなる傾向がある。

【0007】 アニオン重合開始剤としては一般式RMまたはMRM(式中、Rは炭素数1~12の炭化水素基、Mはリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属を表す)で表される有機アルカリ金属化合物を挙げることができ、具体的にはn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、エチルリチウム、メチルリチウム、フェニルリチウム、1,4-ジリチオブタン、リチウムナフタリド、ナトリウムナフタリド、カリウムナフタリド；ジイソプロペニルベンゼンまたは1,3-ビス(1-フェニルエチニル)ベンゼンとブチルリチウムとの反応物等が挙げられるが、以下に供するアミノ基の導入のためには有機リチウム化合物が反応効率の点で好ましい。

【0008】 これらのアニオン重合開始剤の使用量は共役ジエンおよび α -オレフィンの総モル量の0.001~20モル%であり、好ましくは0.002~10モル%である。

【0009】また、重合は無溶媒下でも進行するが、溶媒を使用することが好ましく、例えばn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、トルエン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の不活性溶媒を用いることが好ましい。これらの溶媒を使用する場合の使用量は、共役ジエンおよびα-オレフィンの総量の1～50重量%である。なお、重合方法は連続重合方式でも回分方式でも、その方法に制限されるものではない。

【0010】なお、得られるリビングポリマーに共重合される共役ジエンの1、2-ビニル結合の含量は10%以上であり、好ましくは20%以上である。1、2-ビニル結合の含量が10%以下では、最終的に得られる重合体が良好なゴム弾性を示さなくなる傾向がある。リビングポリマーの1、2-ビニル結合の含量をコントロールするためには、前記溶媒の中でもn-ヘキサン、トルエン等の不活性炭化水素溶媒にテトラヒドロフラン、ジオキサン等の非プロトン性極性溶媒を添加する方法が便利である。この時、該非プロトン性極性溶媒の使用量は溶媒の全量の、通常、500～100,000 ppm、好ましくは1,000～50,000 ppmである。

【0011】次に、得られたリビングポリマーの末端に第1級および/または第2級アミノ基を導入する。その方法としては、リビングポリマーと一般式 $X R^{13} N (S_i R^{10} R^{11} R^{12})$ 、または $R^{14} R^{15} = N - Y$ （ここでXはハロゲン原子、R¹⁰、R¹¹およびR¹²は炭素数1～12の炭化水素基、R¹³は炭素数1～12のアルキレン基、R¹⁴およびR¹⁵は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基、Yは炭素数1～12の炭化水素基またはSⁱR¹⁰R¹¹R¹²またはS-C₆H₅を表す）で表されるアミノ化剤とを反応させる方法が好ましい。

【0012】ここで一般式 $X R^{13} N (S_i R^{10} R^{11} R^{12})$ で表されるアミノ化剤としては、N、N-ビストリメチルシリル-2-プロモエチルアミン、N、N-ビストリフェニルシリル-3-プロモプロビルアミン、N-トリフェニルシリル-N-トリメチルシリル-2-クロロエチルアミン、N、N-ビストリメチルシリル-P-プロモメチルアニリン、N、N-ビストリフェニル-m-クロロメチルアニリン等が挙げられる。また、一般式 $R^{14} R^{15} C = N - Y$ で表されるアミノ化剤としては、N-ベンジリデンメチルアミン、N-ベンジリデンエチルアミン、N-ベンジリデンブチルアミン、N-ベンジリデンアニリン、N-ベンジリデンベンジルアミン、N-ベンジリデントルイジン、N-(α-フェニルベンジリデン)ベンジルアミン、N-(α-フェニルベンジリデン)アニリン、N-(α-メチルベンジリデン)アニリン、N-ブチリデンベンゼンスルフェンアミド、N-イソブリデンベンゼンスルフェンアミド、N-ベンジリデンベンゼンスルフェンアミド、N-(α-フェニルベンジリデン)ベンゼンスルフェンアミド、N-トリメチルシリルベンザルトイミン、N-トリフェ

ニルシリルベンザルトイミン、N-トリメチルシリル-(1-フェニルベンチリデン)アミン、N-トリメチルシリルエチリデンアミン等が挙げられる。好ましいアミノ化剤としては一般式 $R^{14} R^{15} C = N - Y$ で表されるアミノ化剤であり、しかもR¹⁴またはR¹⁵のいすれかが水素であるアミノ化剤である。これらのアミノ化剤は、固体もしくは液体のまま、もしくは前記の重合溶媒に溶解した溶液状でも使用可能である。

【0013】上記アミノ化剤は前記リビングポリマーの10末端に存在するアニオン重合開始剤由来のアルカリ金属化合物と化学当量以上の割合で反応するのが好ましい。反応温度は重合温度と同じ温度でも、昇温もしくは冷却後の任意の温度においても可能であり、通常、-80～150°C、好ましくは-30～100°Cである。

【0014】上記リビングポリマーとアミノ化剤との反応後、アミノ化剤の2倍モル以上の水もしくはアルコールを添加することにより末端に第1級および/または第2級アミノ基を導入した重合体を得ることができる。

【0015】ここでリビングポリマーの末端の第1級および/または第2級アミノ基の導入率（以下、「アミノ化率」という。）は好ましくは75%以上であり、さらに好ましくは90%以上である。アミノ化率が75%未満であると本発明の所望の効果を奏し得ない恐がある。なお、得られた末端に第1級および/または第2級アミノ基を有するリビングポリマーを含む溶液（以下、「末端アミノ化ポリマー」という。）はメタノール等に入れ、沈殿、ろ過する操作を繰り返し行うことにより精製することが好ましい。

【0016】続いて、末端アミノ化ポリマーを水素添加30する。その方法としては、水素添加触媒の存在下、溶液状態で、0～200°C、好ましくは20～150°Cに加熱して、1～300 kg/cm²の水素圧下で行うことが好ましい。

【0017】水素添加する際に使用する溶媒としては、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、トルエン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらの溶媒に末端アミノ化ポリマーを溶解して1～30重量%溶液、好ましくは2.5～20重量%溶液として水素添加させるのが良い。

【0018】水素添加触媒としては下記のごとき化合物等が挙げられる。

(1) 周期律表第8族の金属をカーボン、シリカ、アルミナ等の担体に担持した触媒。ここで第8族の金属としてはコバルト、ニッケル、ルテニウム、白金、パラジウム、ロジウムが好ましい。なお、これらの触媒を用いる場合の好ましい溶媒はジオキサン、エーテル、トルエンである。

(2) 周期律表第8族の金属の有機脂肪酸塩、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩等の化合物。具体的には、ナフ

・テン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト、オクテン酸ニッケル、オクテン酸コバルト、三塩化ルテニウム、三塩化ロジウム、塩化バラジウム、塩化白金、硝酸バラジウム、硝酸白金、炭酸バラジウム等と有機アルミニウム化合物が好ましい。有機アルミニウム化合物としてはトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド等を好ましく例示できる。なお、これらの化合物を用いる場合の好ましい溶媒はn-ヘキサン、トルエンである。

(3) 周期律表第4B族および第8族金属の有機金属錯体。錯体としてはオスフィン錯体が好ましい。具体的にはクロロトリスリフェニルホスフィンロジウム、ジクロロトリスリフェニルホスフィンルビジウム等を挙げることができる。なお、これらの錯体を用いる場合の好ましい溶媒はトルエンである。

【0019】これらの水素添加触媒の使用量は末端アミノ化ポリマーの0.01~20重量%、好ましくは0.1~10重量%である。

【0020】なお、本発明の所望の効果を有する重合体*

$$\text{アミノ化率} (\%) = \frac{(\text{過塩素酸の酢酸溶液の滴定量 (m l)} \times \text{過塩素酸の規定度}}{(\text{N})} / (\text{重合体の使用量 (m g)} / \text{重合体のMn}) \times 100$$

【0023】実施例1

乾燥した500m lの耐圧ビンにシクロヘキサン100m l、ブタジエン20gおよびテトラヒドロフラン4.0mmolを入れた後、n-ブチルリチウム2.87mmolを加え、25°Cで60分間重合した。重合終了後、n-ブチルリチウムに対し、1.5倍モル量のN-ベンジリデンベンジルアミンのシクロヘキサン溶液を加え、充分に攪拌し、末端アミノ化ポリマー溶液を得た。この末端アミノ化ポリマー溶液をメタノール中に注ぎ、末端アミノ化ポリマーを沈殿、ろ過、再溶解する操作を繰り返して末端アミノ化ポリマーを精製し、乾燥し、末端アミノ化ポリマー18gを得た。この末端アミノ化ポリマーをGPCを用いて測定したところMnは5,300であり、Mw/Mnは1.09であり、赤外吸収スペクトル(モレロ法)により求めた1,2-ビニル結合の含量は31%、アミノ化率は97%であった。この末端アミノ化ポリマー5gにトルエン40m lを加えて完全に溶解し、窒素置換した内容積100m lのオートクレーブに入れ、ナフテン酸ニッケル0.58mmolおよびトリエチルアルミニウム1.74mmolを加えた。次いで水素で系内を置換し、内容液の温度を90°Cに昇温した後、水素圧を8kg/cm²に保ち、10時間反応させ、水素添加した重合体を得た。得られた重合体の水素添加率は98%であり、良好なゴム弾性を有していた。

【0024】実施例2

乾燥した100m lのフラスコにシクロヘキサン40m l、ジイソブロベニルベンゼン12.8mmol、sec-ブチルリチウム25.6mmolおよびトリエチル

*を得るためには、使用するリビングポリマー中の全不飽和結合の90%以上、さらに好ましくは95%以上が水素添加されることが望ましい。

【0021】上記により得られる本発明の重合体のポリスチレン換算の数平均分子量(以下、「Mn」という。)は、通常、500~2,000,000であり、好ましくは1,000~1,000,000である。また、Mnに対するポリスチレン換算重量平均分子量の比(以下、「Mw/Mn」という。)は、1.01~5が好ましい。Mw/Mnが1.01未満であるとゴム弾性が不十分となる恐れがある。

【0022】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えないかぎりこれらの実施例に限定されるものではない。

アミノ化率：クリスタルバイオレットを指示薬として、重合体のクロロホルム溶液に過塩素酸の酢酸溶液を滴下して、次式により算出した。

アミノ化率(%) = $\frac{(\text{過塩素酸の酢酸溶液の滴定量 (m l)} \times \text{過塩素酸の規定度}}{(\text{N})} / (\text{重合体の使用量 (m g)} / \text{重合体のMn}) \times 100$

アミン25.6mmolを入れ、60°Cで30分間反応させてアニオン重合開始剤溶液を得た。この溶液8m lを用い、N-ベンジリデンベンジルアミンの代わりにN-ベンジリデントルイシンを用いた以外は実施例1と同様にして、末端アミノ化ポリマーを得た。分析の結果、この末端アミノ化ポリマーのMnは9,480であり、Mw/Mnは1.19であり、1,2-ビニル結合の含量は37%であり、アミノ化率は90%であった。この末端アミノ化ポリマーを実施例1と同様にして水素添加して、重合体4.7gを得た。得られた重合体の水素添加率は97%であり、良好なゴム弾性を有していた。

【0025】実施例3

実施例2で得たアニオン重合開始剤溶液17m lを用い、N-ベンジリデンベンジルアミンの代わりにN-ベンジリデントルイシンを用いた以外は実施例1と同様にして、末端アミノ化ポリマーを得た。分析の結果、この末端アミノ化ポリマーのMnは4,370であり、Mw/Mnは1.18であり、1,2-ビニル結合の含量は35%であり、アミノ化率は92%であった。この末端アミノ化ポリマーを実施例1と同様にして水素添加して、重合体4.5gを得た。得られた重合体の水素添加率は98%であり、良好なゴム弾性を有していた。

【0026】実施例4

実施例2で得たアニオン重合開始剤溶液40m lを用い、N-ベンジリデンベンジルアミンの代わりにN-ベンジリデントリメチルシリルアミンを用いた以外は実施例1と同様にして、末端アミノ化ポリマーを得た。分析の結果、この末端アミノ化ポリマーのMnは2,050であり、Mw/Mnは1.15であり、1,2-ビニル

結合の含量は3.9%であり、アミノ化率は9.3%であった。この末端アミノ化ポリマーを実施例1と同様にして水素添加して、重合体3.8gを得た。得られた重合体の水素添加率は9.7%であり、良好なゴム弾性を有していた。

【0027】実施例5

実施例1においてブタジエンの代わりにブタジエン1.5gおよびスチレン5gを、n-ブチルリチウムの代わりに実施例2で得たアニオン重合開始剤溶液4.0mLを、N-ベンジリデンベンジルアミンの代わりにN-ベンジリデントルイジンを用いた以外は実施例1と同様にして末端アミノ化ポリマー1.8gを得た。分析の結果、この末端アミノ化ポリマーのM_nは2,530であり、M_w/M_nは1.15であり、1,2-ビニル結合の含量は30%、スチレンの含量は25%、アミノ化率は90%

であった。この末端アミノ化ポリマーを実施例1と同様にして水素添加して、重合体3.8gを得た。得られた重合体の水素添加率は9.8%であり、良好なゴム弾性を有していた。

【0028】

【発明の効果】本発明により得られる末端に第1級および/または第2級アミノ基を有する重合体は耐熱性および耐オゾン性に優れ、かつ、ゴム弾性も良好である。また、本発明により得られる末端に第1級および/または第2級アミノ基を有する重合体はポリウレタンやポリアミドの構成成分として、また、末端の反応性を利用してブロックポリマーやグラフトポリマーとすることにより医用材料として展開が期待できる重合体として有用である。